

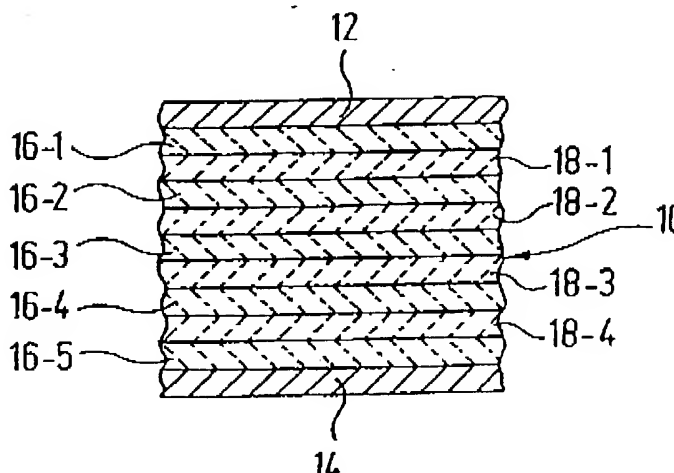


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : B32B 27/32, H05K 1/03</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17199</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04756</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. November 1996 (01.11.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 41 096.3 5. November 1995 (05.11.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MODERNE MASCHINEN-APPARATE-WERKZEUGE AG [CH/CH]; Kirchweg 22, CH-8750 Glarus (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PREU, Hans [DE/DE]; Schützenweg 3, D-70771 Leinfelden-Echterdingen (DE).</p> <p>(74) Anwälte: OSTERTAG, Ulrich usw.; Eibenweg 10, D-70597 Stuttgart (DE).</p>		
<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>		

(54) Title: **LAMINATE MATERIAL FOR CIRCUIT BOARDS AND A METHOD OF PRODUCING SAID MATERIAL**

(54) Bezeichnung: **LAMINATMATERIAL FÜR LEITERPLATTEN SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**



(57) Abstract

A laminate material consists of a copper layer (12, 14) and a core layer (10), these layers in turn consisting of reinforcing layers (18) and HDPE layers (16). The HDPE layers (16) are melted in situ and cross-linked and bonded to the other layers to produce a monolithic structure.

(57) Zusammenfassung

Ein Laminatmaterial besteht aus einer Kupferschicht (12, 14) sowie einer Kernschicht (10), die ihrerseits aus Verstärkungsschichten (18) und HDPE-Schichten (16) aufgebaut sind. Die HDPE-Schichten (16) sind in situ aufgeschmolzen und vernetzt und verbinden so die anderen Schichten zu einer monolithischen Struktur.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentralafrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	UZ	Usbekistan

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

- 1 -

Laminatmaterial für Leiterplatten sowie Verfahren
zu seiner Herstellung

=====

- 05 Die Erfindung betrifft ein Laminatmaterial für Leiterplatten gemäß dem Oberbegriff des Anspruches sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Bei bekannten Laminatmaterialien wird als Bindematerial
10 Zweikomponenten-Kunststoffmaterial verwendet, z.B. Epoxiharz oder Polyurethan. Bei derartigen Bindematerialien ist hohe Sorgfalt beim Mischen der Komponenten notwendig. Die Härterkomponenten sind oft giftig, empfindlich gegen Feuchtigkeit und haben kurze Haltbarkeit. Die zum Verar-
15 beiten derartiger Zweikomponentenmaterialien verwendeten Einrichtungen sind teuer. Schließlich bereitet auch die Entsorgung von derartigem bekanntem Laminatmaterial Schwierigkeiten.

20 Durch die vorliegende Erfindung soll daher ein Laminatmaterial angegeben werden, welches die von der Industrie an Laminatmaterialien zur Herstellung von Leiterplatten gestellten Anforderungen erfüllt, sich aber umweltfreundlicher herstellen läßt und leichter entsorgt werden kann.

25 Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß gelöst durch ein Laminatmaterial mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen.

Neben den sich aus der oben angegebenen Aufgabe ableitenden
30 Vorteilen ist an dem erfindungsgemäßen Laminatmaterial vorteilhaft, daß die Herstellung weniger Herstellungsschritte umfaßt und bei der Herstellung weniger Energie eingesetzt werden muß. Ferner haben erfindungsgemäße Laminatmaterialien eine verbesserte chemische Beständigkeit.
35 Auch die elektrischen Kennwerte sind besser als bei

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

- 2 -

bekannten Laminatmaterialien.

Mit einem erfindungsgemäßen Laminatmaterial hergestellte Teil-Leiterplatten sind nachformbar, so daß man nach dem
05 erfindungsgemäßen Prinzip dreidimensionale Mehrlagen-Leiterplatten realisieren kann, bei denen die verschiedenen Schichten erst mit dem Verpressen und Vernetzen weiterer zwischen die Teil-Leiterplatten eingefügter Schichten aus HDPE (high density polyethylene) und mit dem Nachvernetzen
10 der Teil-Leiterplatten zu einer monolithischen Struktur zusammenwachsen.

Bei dem erfindungsgemäßen Laminatmaterial hat man auch nur sehr kleine Abmessungsänderungen bei Temperaturän-
15 derungen. Auf diese Weise werden mechanische Belastungen klein gehalten. Bei starken Temperaturerhöhungen, die bei bekannten Laminatmaterialien zu kritischen Belastungen führen, bleibt ein erfindungsgemäßes Laminatmaterial unter Erweichen druckfrei, so daß keine unzulässigen mechanischen
20 Spannungen im Verbundmaterial entstehen.

Schließlich zeichnet sich das erfindungsgemäße Laminatmaterial durch eine sehr gute und belastungsfähige Verbindung zwischen der Isolierschicht und der Leiterbahnschicht (in der Regel Kupferschicht) aus.
25

Erfindungsgemäße Laminatmaterialien haben die zum Löten mit herkömmlichen Loten ausreichende Temperaturbeständigkeit (20 Sekunden bei 280°C).
30

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher
35

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

- 3 -

erläutert. In dieser zeigen:

Figur 1: einen vergrößerten schematischen Schnitt durch
einen ersten erfindungsgemäßen Laminattyp;
05 und

Figur 2: eine ähnliche Schnittansicht, in welcher ein
abgewandelter Laminattyp dargestellt ist.

10 In Figur 1 ist ein Laminatmaterial gezeigt, welches
aus einer isolierenden Kernschicht 10 und deren Außen-
flächen bedeckenden Kupferschichten 12, 14 besteht.

Die Kernschicht 10 besteht ihrerseits aus einer Aufeinan-
15 derfolge von HDPE-Schichten 16-1, 16-2, 16-3, 16-4 und
16-5, zwischen welche Verstärkungsschichten 18-1, 18-2,
18-3 und 18-4 eingefügt sind.

Die Verstärkungsschichten 18 bestehen aus Glasfasergewebe
20 Nr. 7628. Stattdessen können auch andere Gewebe, Filze,
Vliese und Papiere mit einem Flächengewicht von 50 bis
200 g/m² verwendet werden.

Dem HDPE ist ein Flammschutzmittel beigemischt. Es kann
25 sich hierbei zum einen um aromatische bromhaltige Ver-
bindungen in einem Anteil von ca 30 Gewichtsprozent handeln,
welche eine Zersetzungstemperatur von etwa 300°C aufweisen.
Typische Beispiele hierfür sind polybromierte Biphenyle,
polybromierte Diphenylether, bromierte Phthalimide, HBCD
30 (Hexabromcyclododekan). Vorzugsweise wird diesen haloge-
nierten aromatischen Verbindungen Sb₂O₃ in einer Menge
von mindestens 10 Gewichtsprozent zugegeben.

Alternativ können halogenfreie Flammschutzmittel verwendet
35 werden, z.B. ein auf der Basis von Stickstoff und Phosphor

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

- 4 -

aufgebautes Mittel welches unter dem Handelsnamen melapur P46 von der Chemie Linz GmbH vertrieben wird. Ein weiteres halogenfreies in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung vorteilhaftes Flammenschutzmittel ist roter Phosphor
05 in einem Anteil von etwa 5 bis etwa 20 vorzugsweise bis etwa 8 Gewichtsprozent mit einer Zugabe von 7 Gewichtsprozent Melamin bzw. 7 Gewichtsprozent PAN. Zur Verbesserung der Flammschutzwirkung kann dem Phosphor enthaltenden HDPE noch Zn-Borat, $Mg(OH)_2$ oder $Al(OH)_3$ zuge-
10 mischt werden.

Das wie oben beschrieben zusammengesetzte HDPE-Material ist entweder durch Blasformen, durch Flachfolien-Herstellungsvorgang oder durch heißes Walzen von Material-
15 Pellets zu einer Folie verarbeitet worden. Bei dieser Verarbeitung wird darauf geachtet, daß das HDPE nur wenig (maximal 10% bis 15%) vernetzt wird.

Zur Herstellung des Laminates werden die so erhaltenen
20 HDPE-Schichten 16, die Verstärkungsschichten 18 und die Kupferschichten 12 und 14 über einander geführt oder gelegt und heiß verpreßt, wobei das HDPE aufschmilzt und weiter vernetzt, wodurch man die in Figur 1 gezeigte Schichtstruktur erhält. Hierzu kann geheizte Walzen oder
25 geheizte Taktpressen verwenden.

Die so erhaltene gesamte Schichtstruktur wird unter Druck bei einer Temperatur, die etwa $30^{\circ}C$ über der Schmelztemperatur des HDPE liegt, einer oder mehreren Wärmebehandlungen unterworfen, bei welcher das HDPE zunächst auf
30 einen Vernetzungsgrad zwischen 70% und 90% und dann im wesentlichen voll vernetzt wird, wobei aber vorzugsweise ein End-Vernetzungsgrad von 95% nicht überschritten wird.

35 Bei den hier in Betracht gezogenen HDPE-Typen liegt der

WO 97/17199

- 5 -

PCT/EP96/04756

Schmelzpunkt des Materiales so hoch, so daß das Verpressen und Vernetzen des HDPE bei einer Temperatur von etwa 170 bis 250°C erfolgen kann.

- 05 Das so erhaltene Laminatmaterial erfüllt die Anforderungen an die Flammbeständigkeit (UL 94 Klasse V-0), es hält auch den beim Löten von Bauelementen auf Leiterplatten auftretenden thermischen Beanspruchungen stand.
- 10 Verglichen mit herkömmlichen Leiterbahnplatten auf Epoxi- oder Polyurethanbasis, zeichnet sich das erfindungsgemäße Laminatmaterial durch einen günstigen DK-Wert von nur 2,5 (DIN 53481), gegenüber 4,5 bei den bekannten Leiterplatten, und durch einen sehr kleinen Verlustwinkel von 0,005 (DIN
- 15 53482) aus.

- Das oben beschriebene Laminatmaterial wird bei starker thermischer Beanspruchung nicht spröde, erweicht vielmehr etwas und kann somit auch starke Temperaturänderungen
- 20 mitmachen, ohne daß hierdurch eine Rißbildung in den Kupferschichten bzw. den später aus diesen hergestellten Leiterbahnen resultiert.

- In weiterer Fortbildung der Erfindung wird dem Ausgangs-
- 25 HDPE zusätzlich noch ein Schäummittel zufügen, z.B. in Form von sich bei Wärmeinfluß zersetzendem Peroxid. Hierbei wird insbesondere ein organisches Peroxid in einer Menge von etwa 0,5 bis 2 Gewichtsprozent im unvernetzten HDPE eingebaut. Ein solcher Peroxidzusatz ist auch im Hinblick
- 30 auf die Temperaturbeständigkeit der HDPE-Schichten und damit des ganzen Laminates von Vorteil.

- Ferner kann man dem HDPE noch eine Aminverbindung oder eine Carbamidverbindung in einer Menge von etwa 0,3
- 35 bis etwa 0,5 Gewichtsprozent als Antioxidans zusetzen.

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

- 6 -

Auch kann man dem HDPE noch einen Haftvermittler zusetzen, der die Haftung zwischen den HDPE-Schichten und den Kupferschichten weiter verbessert.

05

Als Material für die Verstärkungsschichten 18 sind neben Glasfasergewebe auch andere Gewebe, Vliese wie Aramid-Vlies, Filze und Papiere gut geeignet, welche gute dielektrische Eigenschaften aufweisen. Bevorzugte Flächengewichte der Verstärkungsschichten liegen zwischen 50 und 200 g/m².

Das oben in Details seines Aufbaus beschriebene Laminat ist ein bei Raumtemperatur im wesentlichen starres Gebilde mit einer Dicke von etwa 1 mm. Schon Laminatmaterialien mit einer geringeren Schichtenanzahl der Kernschicht haben aber die für Leiterplatten notwendige mechanische Festigkeit. Bei abgewandeltem Schichtaufbau (weniger bzw. mehr Verstärkungs- und HDPE-Schichten) sind Laminatdicken zwischen 0,3 und 1,6 mm realisierbar. Eine kleinste Kernschicht besteht nur aus einer einzigen Verstärkungsschicht 18, einer darüberliegenden HDPE-Schicht 16 und einer darüberliegenden Kupferschicht 12.

Mehrere derartige Laminat-Schichtstrukturen können auch zu einer mehrlagigen Laminatplatte verbunden werden, wie Figur 2 zeigt. Bei der dort wiedergegebenen Laminatplatte ist zusätzlich eine mittlere Kupferschicht 20 vorgesehen, und die drei Kupferschichten 12, 14, 20 sind jeweils durch Kernschichten 20, 22 voneinander getrennt und isoliert, die eine mittige Verstärkungsschicht 18 und zwei HDPE-Schichten 16-1 und 16-2 aufweisen. Die letzteren tränken beim Aufschmelzen die Verstärkungsschicht 18 und verbinden diese fest mit den benachbarten Kupferschichten, so daß die gesamte Schichtstruktur wieder einen monolithischen Block bildet.

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

- 7 -

Es versteht sich, daß bei derartigen mehrlagigen Laminatmaterialien zumindest die innenliegenden Kupferschichten mit den gewünschten Leiterbahnen versehen sein müssen, bevor sie mit den anderen Schichten verpreßt werden.

In Abwandlung des oben beschriebenen Herstellungsverfahrens kann man das HDPE-Material, in welches zuvor durch Kneten die oben beschriebenen Zusätze eingearbeitet wurden, in Pelletform in eine Rakeleinrichtung einbringen, dort aufschmelzen und auf die Verstärkungslagen 18 aufrakeln. Ein derartiges Rakel kann vorzugsweise durch einen Walzenspalt gebildet sein, durch welchen die Verstärkungsschicht 18 hindurchbewegt wird und in welcher stromaufseitig eine ausreichende Menge geschmolzenen HDPE-Materiales gehalten wird.

In nochmaliger Abwandlung der Erfindung kann man dem Ausgangs-HDPE zusätzlich Kautschuk beimischen. Das so erhaltene Laminat ist besonders gut bei Frost und tiefen Temperaturen einsetzbar.

Aus der obigen Beschreibung ist ersichtlich, daß sich das erfindungsgemäße Laminatmaterial durch elektrische und mechanische Eigenschaften, umweltfreundliche Herstellung und einfache umweltgerechte Entsorgung auszeichnet.

WO 97/17199

- 8 -

PCT/EP96/04756

Patentansprüche

=====

- 05 1. Laminatmaterial für Leiterplatten mit mindestens
Leiterbahnschicht (12, 14, 20) und mindestens einer mit der
letzteren verbundenen elektrisch isolierenden Kernschicht
(10, 20, 22,), welche mindestens eine Verstärkungsschicht
(18) sowie ein Bindematerial (16) aufweist, dadurch
10 gekennzeichnet, daß die Kernschichten (10; 20, 22) als
Bindematerial HDPE aufweisen, und das Bindematerial
sowohl mit den Leiterbahnschichten (12, 14; 12, 14,
20) als auch mit den Verstärkungsschichten (18) ver-
schmolzen und verpreßt ist.
- 15 2. Laminatmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß die Kernschichten (10; 20, 22) eine zusam-
menhängende Lage aus Gewebe, insbesondere Glasfasergewebe,
Vlies, insbesondere Aramidvlies, Filz oder Papier enthalten.
- 20 3. Laminatmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß das HDPE ein Flammschutzmaterial
enthält.
- 25 4. Laminatmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeich-
net, daß das Flammschutzmaterial Halogenverbindungen
umfaßt und in einer Menge von etwa 30 Gewichtsprozent im
HDPE enthalten ist.
- 30 5. Laminatmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeich-
net, daß das Flammschutzmaterial zusätzlich mindestens
10 Gewichtsprozent Sb_2O_3 umfaßt.
- 35 6. Laminatmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeich-
net, daß das Flammschutzmaterial halogenfrei ist und

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

- 9 -

vorzugsweise eine Phosphorverbindung umfaßt.

7. Laminatmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorverbindung roter Phosphor ist
05 und in einer Menge von etwa 5 bis etwa 20 Gewichtsprozent im HDPE enthalten ist.

8. Laminatmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das HDPE zusätzlich etwa 7 Gewichtsprozent
10 Melamin bzw. PAN enthält.

9. Laminatmaterial nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das HDPE zusätzlich Zn-Borat, $Mg(OH)_2$ oder $Al(OH)_3$ enthält.
15

10. Laminatmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das HDPE einen Vernetzungsgrad zwischen etwa 60% und etwa 95% aufweist.

20 11. Laminatmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das HDPE etwa 0,3 bis etwa 0,5 Gewichtsprozent eines Antioxidans in Form einer Amin- oder Carbamid-Verbindung enthält.

25 12. Laminatmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das HDPE beim Verpressen mit der Verstärkungsschicht (18) in situ aufgeschäumt ist, vorzugsweise durch ein organisches Peroxid, welches dem Ausgangs-HDPE zu etwa 0,5 bis etwa 2,0 Gewichtsprozent
30 zugesetzt wird.

13. Laminatmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das HDPE Kautschuk enthält.

35

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

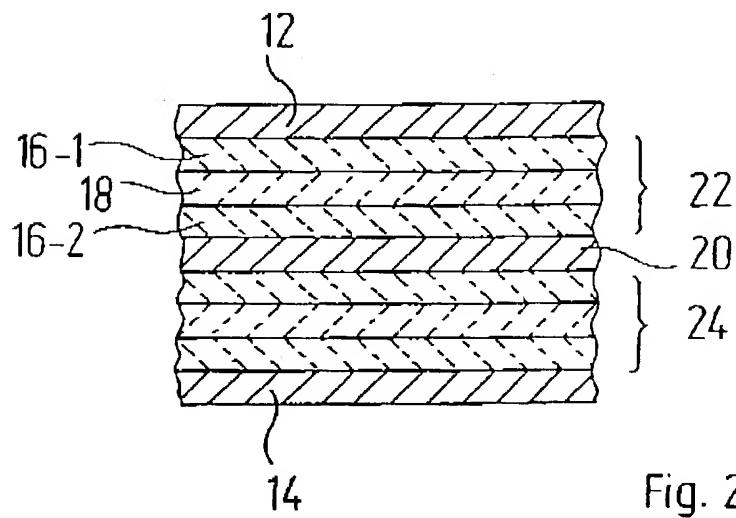
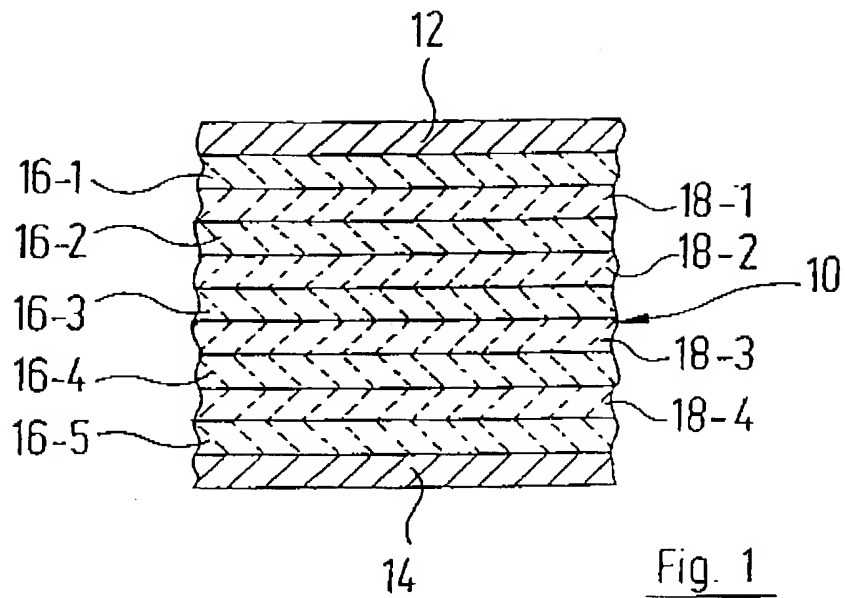
- 10 -

14. Laminatmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das HDPE einen Haftvermittler für metallische Flächen enthält.
- 05 15. Laminatmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Kernschicht (10; 20, 22) für jede Verstärkungsschicht (18) zwei diese von beiden Seiten bedeckende und mit der Verstärkungsschicht (18) verschmolzene HDPE-Schichten (16) aufweist.
- 10 16. Verfahren zum Herstellen von Laminatmaterial nach einem der Ansprüche 2 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Verstärkungsschichten (18) und die HDPE-Schichten (16) sowie die Leiterbahnschichten (12, 14, 20) getrennt
- 15 hergestellt werden, die verschiedenen Schichten aufeinander geleitet und unter Druck und Wärmeeinwirkung unter Aufschmelzen und Vernetzen des HDPE miteinander verbunden werden.
- 20 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die als Ausgangsmaterial eingesetzten HDPE-Schichten nicht oder maximal zu 10% bis 15% vernetzt sind und das restliche Vernetzen des HDPE bei der beim Zusammenfügen der verschiedenen Schichten durchgeführten
- 25 Wärmebehandlung erfolgt.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das restliche Vernetzen in einer oder mehreren Vorstufen bis auf einen Vernetzungsgrad von 70% bis
- 30 90% und in einer Endstufe auf einen Vernetzungsgrad von etwa 95% durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei einer Temperatur
- 35 durchgeführt wird, die etwa 30°C über der Schmelztemperatur des HDPE liegt, vorzugsweise etwa 170°C bis 250°C.

WO 97/17199

PCT/EP96/04756

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat Application No
 PCT/EP 96/04756

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B32B27/32 H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 B32B H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 499 145 A (YANAGIDA TOMOMI ET AL) 12 February 1985 see column 8, line 3 - column 15, line 33; claims; tables 1-3 ---	1-3, 10, 11, 14-16
X	DE 29 52 440 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 3 July 1980 see page 14, line 31 - page 19, line 7; claims; examples 1, 5, 8, 13, 14 ---	1-19
A	EP 0 284 939 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD ; CHUKOH CHEM IND (JP)) 5 October 1988 see example 1 --- -/-	1, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 1997

Date of mailing of the international search report

19.03.97

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.O. 5018 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Jonge, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 96/04756

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 289 (E-442), 2 October 1986 & JP 61 108202 A (NITTO ELECTRIC IND CO LTD), 26 May 1986, see abstract -----	1,16
A	US 4 091 138 A (TAKAGI TOSHINORI ET AL) 23 May 1978 see examples 2,4 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initiation on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04756

Parent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4499145 A	12-02-85	JP 1365022 C	26-02-87
		JP 58181636 A	24-10-83
		JP 61029868 B	09-07-86
		JP 1357137 C	13-01-87
		JP 58181637 A	24-10-83
		JP 61022625 B	02-06-86
		JP 1357138 C	13-01-87
		JP 58181638 A	24-10-83
		JP 61022628 B	02-06-86
		JP 1365023 C	26-02-87
		JP 58181639 A	24-10-83
		JP 61029869 B	09-07-86
		JP 1365024 C	26-02-87
		JP 58181640 A	24-10-83
		JP 61029870 B	09-07-86
		JP 1357139 C	13-01-87
		JP 58181641 A	24-10-83
		JP 61022629 B	02-06-86
		DE 3313579 A	20-10-83
		GB 2120600 A,B	07-12-83
		SU 1584762 A	07-08-90
DE 2952440 A	03-07-80	JP 1096690 C	14-05-82
		JP 55089340 A	05-07-80
		JP 56043252 B	12-10-81
		JP 55089341 A	05-07-80
		JP 55089342 A	05-07-80
		JP 1311037 C	11-04-86
		JP 55087552 A	02-07-80
		JP 60034968 B	12-08-85
		JP 55090359 A	08-07-80
		JP 55090360 A	08-07-80
		US 4287014 A	01-09-81
EP 0284939 A	05-10-88	JP 63236638 A	03-10-88
		JP 63236639 A	03-10-88
		JP 63236641 A	03-10-88
		CA 1286586 A	23-07-91
		DE 3873577 A	17-09-92
		US 4812355 A	14-03-89

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No
PCT/EP 96/04756

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4091138 A	23-05-78	JP 1078960 C	25-12-81
		JP 51101869 A	08-09-76
		JP 56021278 B	18-05-81
		JP 1191092 C	29-02-84
		JP 51101870 A	08-09-76
		JP 58021437 B	30-04-83
		JP 1191093 C	29-02-84
		JP 51109470 A	28-09-76
		JP 58021438 B	30-04-83
		JP 1191094 C	29-02-84
		JP 51109471 A	28-09-76
		JP 58021439 B	30-04-83
		JP 1161164 C	10-08-83
		JP 51101854 A	08-09-76
		JP 57051725 B	04-11-82
		JP 1167993 C	30-09-83
		JP 51101735 A	08-09-76
		JP 57043422 B	14-09-82
		JP 1192126 C	29-02-84
		JP 51110445 A	30-09-76
		JP 57045668 B	29-09-82
		JP 1167995 C	30-09-83
		JP 51112442 A	04-10-76
		JP 57043423 B	14-09-82
		AU 1108276 A	15-09-77
		CA 1047440 A	30-01-79
		DE 2604690 A	26-08-76
		FR 2300822 A	10-09-76
		GB 1493088 A	23-11-77
		HK 31382 A	16-07-82
		NL 7601405 A	16-08-76
		SU 1442080 A	30-11-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen
PCT/EP 96/04756

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 289 (E-442), 2. Oktober 1986 & JP 61 108202 A (NITTO ELECTRIC IND CO LTD), 26. Mai 1986, siehe Zusammenfassung ---	1, 16
A	US 4 091 138 A (TAKAGI TOSHINORI, ET AL) 23. Mai 1978 siehe Beispiele 2, 4 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Abkürzungen

PCT/EP 96/04756

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4499145 A	12-02-85	JP 1365022 C	26-02-87
		JP 58181636 A	24-10-83
		JP 61029868 B	09-07-86
		JP 1357137 C	13-01-87
		JP 58181637 A	24-10-83
		JP 61022625 B	02-06-86
		JP 1357138 C	13-01-87
		JP 58181638 A	24-10-83
		JP 61022628 B	02-06-86
		JP 1365023 C	26-02-87
		JP 58181639 A	24-10-83
		JP 61029869 B	09-07-86
		JP 1365024 C	26-02-87
		JP 58181640 A	24-10-83
		JP 61029870 B	09-07-86
		JP 1357139 C	13-01-87
		JP 58181641 A	24-10-83
		JP 61022629 B	02-06-86
		DE 3313579 A	20-10-83
		GB 2120600 A,B	07-12-83
		SU 1584762 A	07-08-90
DE 2952440 A	03-07-80	JP 1096690 C	14-05-82
		JP 55089340 A	05-07-80
		JP 56043252 B	12-10-81
		JP 55089341 A	05-07-80
		JP 55089342 A	05-07-80
		JP 1311037 C	11-04-86
		JP 55087552 A	02-07-80
		JP 60034968 B	12-08-85
		JP 55090359 A	08-07-80
		JP 55090360 A	08-07-80
		US 4287014 A	01-09-81
EP 0284939 A	05-10-88	JP 63236638 A	03-10-88
		JP 63236639 A	03-10-88
		JP 63236641 A	03-10-88
		CA 1286586 A	23-07-91
		DE 3873577 A	17-09-92
		US 4812355 A	14-03-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 96/04756

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4091138 A	23-05-78	JP 1078960 C	25-12-81
		JP 51101869 A	08-09-76
		JP 56021278 B	18-05-81
		JP 1191092 C	29-02-84
		JP 51101870 A	08-09-76
		JP 58021437 B	30-04-83
		JP 1191093 C	29-02-84
		JP 51109470 A	28-09-76
		JP 58021438 B	30-04-83
		JP 1191094 C	29-02-84
		JP 51109471 A	28-09-76
		JP 58021439 B	30-04-83
		JP 1161164 C	10-08-83
		JP 51101854 A	08-09-76
		JP 57051725 B	04-11-82
		JP 1167993 C	30-09-83
		JP 51101735 A	08-09-76
		JP 57043422 B	14-09-82
		JP 1192126 C	29-02-84
		JP 51110445 A	30-09-76
		JP 57045668 B	29-09-82
		JP 1167995 C	30-09-83
		JP 51112442 A	04-10-76
		JP 57043423 B	14-09-82
		AU 1108276 A	15-09-77
		CA 1047440 A	30-01-79
		DE 2604690 A	26-08-76
		FR 2300822 A	10-09-76
		GB 1493088 A	23-11-77
		HK 31382 A	16-07-82
		NL 7601405 A	16-08-76
		SU 1442080 A	30-11-88